

**METHOD FOR PRODUCING SILVER SHEATHED, HIGH-TEMPERATURE
SUPERCONDUCTING CERAMIC BASE COMPOSITE CONDUCTORS****Publication number:** RU2097860**Publication date:** 1997-11-27**Inventor:** NIKULIN ANATOLIY D (RU); SHIKOV ALEKSANDR K
(RU); KHLEBOVA NATALIYA E (RU); KOTOVA ELENA
V (RU); DOKMAN OLEG V (RU)**Applicant:** G NAUCHNYJ TS ROSSIJSKOJ FEDER (RU)**Classification:****- international:** **C04B35/00; H01B12/02; C04B35/00; H01B12/02;**
(IPC1-7): H01B12/02; C04B35/00**- European:****Application number:** RU19960101273 19960119**Priority number(s):** RU19960101273 19960119**Report a data error here**

Abstract not available for RU2097860

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 097 860⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ H 01 B 12/02, C 04 B 35/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96101273/07, 19.01.1996

(46) Дата публикации: 27.11.1997

(56) Ссылки: 1. C.H.Kao, H.Y.Tang, Y.S.Shlue, S.R.Sheen. A study of Bi-Pb-Sr-Cu-O/Ag tape prepared by the jelly-roll process. Supercond. Sci. Technol. 7(1994), p. 470 - 472. 2. K.Matsuzaki, K.Shimizu, A.Inoue, T.Masumoto. Layered Structure and Superconducting Properties of Ag - Sheathed Bi(1,84)Pb(0,34)Sr(2)Cu(3)O(y) Wires Prepared by Combined Jellyroll and Hotextrusion Technigue. Jap. J. Appl. Phys., v. 33 (1994), p. 308 - 311.

(71) Заявитель:

Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им.акад.А.А.Бочвара

(72) Изобретатель: Никулин А.Д.,

Шиков А.К., Хлебова Н.Е., Котова Е.В., Докман О.В.

(73) Патентообладатель:

Государственный научный центр Российской Федерации Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им.акад.А.А.Бочвара

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ВИСМУТОВОЙ КЕРАМИКИ В СЕРЕБРЯНОЙ ОБОЛОЧКЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к высокотемпературной сверхпроводимости и может быть использовано для получения одножильных и многожильных композиционных проводников на основе керамики (Bi, Pb)(2)Sr(2)Ca(2)Cu(3)O(y) с высокими сверхпроводящими свойствами. Сущность изобретения: композиционную заготовку деформируют, а затем подвергают термомеханической обработке. При этом до

деформации или в промежутке между деформациями производят дополнительную термообработку композиционной заготовки в интервале температур 780 - 815°C в течение не менее 10 ч. Способ улучшает сверхпроводящие свойства проводников. Плотность критического тока, измеренная при температуре жидкого азота, увеличивается в зависимости от конструкции проводника в 5 раз. 1 табл.

RU 2 097 860 C1

RU 2 097 860 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 097 860** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **H 01 B 12/02, C 04 B 35/00**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96101273/07, 19.01.1996

(46) Date of publication: 27.11.1997

(71) Applicant:
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Vserossijskij
nauchno-issledovatel'skij institut
neorganicheskikh materialov
im.akad.A.A.Bochvara

(72) Inventor: Nikulin A.D.,
Shikov A.K., Khlebova N.E., Kotova E.V., Dokman
O.V.

(73) Proprietor:
Gosudarstvennyj nauchnyj tsentr Rossijskoj
Federatsii Vserossijskij
nauchno-issledovatel'skij institut
neorganicheskikh materialov
im.akad.A.A.Bochvara

(54) **METHOD FOR PRODUCING SILVER SHEATHED, HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING CERAMIC
BASE COMPOSITE CONDUCTORS**

(57) Abstract:

FIELD: high-temperature superconductor
engineering. SUBSTANCE: single and stranded
composite conductors are based on ceramics
(Bi, Pb)(2)Sr(2)Ca("), Cu(3)O(y) possessing
high superconduction properties. Composite
blank is deformed and then subjected to
thermomechanical treatment. Prior to

deforming, or during intervals between
deforming procedures, blank is subjected to
additional heat treatment at 780-815 C for
at least 10 h. EFFECT: improved
superconducting properties of conductors;
five times as high critical current density
measured at liquid nitrogen temperature
depending on conductor design. 1 tbl

RU 2 097 860 C1

RU 2 097 860 C1

Изобретение относится к высокотемпературной сверхпроводимости и может быть использовано для получения одножильных и многожильных композиционных проводников на основе керамики $(\text{Bi}, \text{Pb})(2)\text{Sr}(2)\text{Ca}(2)\text{Cu}(3)\text{O}(y) \cdot (\text{Bi}-2223)$ с высокими сверхпроводящими характеристиками.

Известен способ получения многожильных композиционных проводников в серебряной оболочке на основе керамики Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O , при котором совмещением способов электрофореза и *jelly-roll* [1] заключающегося в намотке исходной ленточной заготовки $\text{Ag/Bi-2223}(\text{Ag/Bi-2223}/\text{Ag})$ в спираль, получают прекурсор, упаковывают его в серебряную оболочку и деформируют полученную композиционную заготовку. Полученный проводник термообработывают при температуре (Т) 830°C в течение 24 ч и охлаждают в печи до комнатной температуры.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является способ получения многожильных композиционных проводников в серебряной оболочке на основе керамики Bi-2223 , при котором совмещением способов "порошок в трубе" и *jelly-roll* получают прекурсор, упаковывают его в серебряную оболочку и деформируют (экструзией) при 840°C с диаметра 8-10 мм до диаметра 2-4 мм. Полученный проводник подвергают термотехнической обработке (ТМО) при 840°C в течение общего времени 100-300 ч. Максимальное значение плотности критического тока при температуре жидкого азота в нулевом магнитном поле ($J_k(\text{N}_2, \text{O Tл})$) у проводников, полученных по описанному способу, составило 3200 A/cm^2 [2] прототип.

Основным недостатком этого способа является плохая геометрия керамической сердцевины и низкое качество границ раздела керамика-серебро, что отрицательно сказывается на условиях формирования фазы Bi-2223 и не может обеспечить высокий уровень критических токов.

Сущность изобретения состоит в том, что в способе получения композиционных проводников на основе высокотемпературной сверхпроводящей висмутовой керамики в серебряной оболочке, включающем получение композиционной заготовки, ее деформацию и ТМО, перед деформацией композиционной заготовки или в процессе этой деформации, между стадиями деформации, проводят дополнительную термообработку в интервале температур $780-815^\circ\text{C}$ в течение не менее 10 ч. Деформацию проводят либо экструзией, либо ковкой, либо волочением, либо прокаткой, либо сочетанием этих способов.

На стадии получения композиционной заготовки $\text{Bi-керамика}/\text{Ag}$ в серебряную оболочку герметично упаковывают прекурсор. В качестве прекурсора используют либо составную композиционную заготовку, полученную совмещением способов "порошок в трубе" и *jelly-roll* (многожильная конструкция проводника), либо порошок Bi керамики (одножильная конструкция проводника).

На стадии получения композиционной

заготовки $\text{Bi-керамика}/\text{серебро}$, во время изготовления прекурсора и его упаковки в серебряную оболочку в порошке накапливаются неравномерно распределенные напряжения. Проведение дополнительной термообработки на воздухе в интервале температур $780-815^\circ\text{C}$ в течение не менее 10 ч до деформации (или между деформациями) способствует более равномерной релаксации внесенных напряжений в порошкообразную сердцевину и, следовательно, устранению причин появления крупных трещин, которые, как показал опыт, трудно заживают при последующих термообработках в процессе ТМО. Снятие напряжений ведет к улучшению геометрии сердцевины и улучшению качества поверхности раздела керамика-серебро (улучшается гладкость границы раздела), на которой при последующей ТМО начинается рост сверхпроводящей фазы Bi-2223 . Кроме того, в процессе дополнительной термообработки вероятно образование несверхпроводящих фаз необходимого состава, находящихся в жидком состоянии при рекомендуемых температурных режимах. Их наличие позволяет при последующих термообработках, в процессе ТМО, заживать образовавшиеся дефекты микроструктуры.

Таким образом, дополнительная термообработка выполняет двукратную задачу: с одной стороны, исправляют дефекты микроструктуры, заложенные в проводник на начальных этапах его изготовления, с другой стороны, создает условия, благоприятные для последующего (при ТМО) направленного роста сверхпроводящей фазы Bi-2223 в объеме керамической сердцевины, что ведет к увеличению плотности критического тока \approx до 5 раз.

Проведение дополнительной термообработки на воздухе при температуре ниже 780°C не приводит к увеличению токонесущей способности проводников, так как при $T < 780^\circ\text{C}$ не происходит образование несверхпроводящих фаз необходимого состава.

Увеличение температуры дополнительной термообработки на воздухе выше 815°C не целесообразно, так как выше этой температуры происходит заметный рост фазы Bi-2223 , что не желательно, так как при последующих деформациях, входящих в ТМО, происходит дробление кристаллов фазы Bi-2223 и появление дополнительных трещин.

Проведение дополнительной термообработки в течение менее 10 ч не приводит к увеличению токонесущей способности проводников из-за диффузионных ограничений процессов образования несверхпроводящих фаз, их расплавления и заживления трещин.

Влияние дополнительной термообработки на увеличение токонесущей способности было проверено на одножильных и многожильных проводниках. Композиционные проводники различных конструкций на основе высокотемпературной сверхпроводящей Bi керамики в серебряной оболочке получали в несколько стадий.

В случае одножильной конструкции

керамический порошок состава $\text{Bi}(2-x)\text{Pb}(x)\text{Sr}(2)\text{Ca}(2-y)\text{Cu}(3-y)\text{O}(z)$, где $0 < x < 0,4$; $0 < y < 1$, содержащий фазу $\text{Bi}(2)\text{Pb}(0,4)\text{Sr}(2)\text{Ca}(1)\text{Cu}(2)\text{O}(z)\text{-Bi-2212}$ в количестве 10-90% оксиды и купраты отдельных элементов герметично упаковывали в серебряную оболочку. Затем полученную композиционную заготовку деформировали экструзией с диаметра 10 мм до диаметра 4 мм при 270-400°C, проводили дополнительную термообработку на воздухе при 780 и 815°C в течение 10 и 20 ч при каждой температуре. Далее проводник прокатывали до толщины 0,3-0,1 мм и подвергали ТМО с 2-3 промежуточными прессованиями при 820-880 °C в течение общего времени 100-300 ч.

В случае многожильной конструкции керамический порошок состава $\text{Bi}(2-x)\text{Pb}(x)\text{Sr}(2)\text{Ca}(2-y)\text{Cu}(3-y)\text{O}(z)$, где $0 < x < 0,4$; $0 < y < 1$, содержащий фазу Bi-2212 в количестве 10-90% оксиды и купраты отдельных элементов герметично упаковывали в промежуточную серебряную оболочку, затем промежуточную композиционную заготовку прокаливали в ленту. Ленту с керамической сердцевинкой накручивали на стержень, полученный прекурсор помещали в серебряную трубку и герметично упаковывали. Составную композиционную заготовку подвергали дополнительной термообработке на воздухе при 780 и 815°C в течение 10 и 20 ч при каждой температуре. Далее проводили экструзию с диаметра 10 мм до диаметра 2-4 мм при температуре 320-420°C и термомеханическую обработку с 2-3 промежуточными прессованиями при

820-880 °C в течение общего времени 100-300 ч.

В случае многожильного проводника использовали деформацию не только экструзией, но и волочением с диаметра 10 мм до диаметра 2,5-4 мм (10% деформации за проход), и дополнительную термообработку, на воздухе при 780 и 815°C в течение 10 и 20 ч при каждой температуре проводили до волочения.

В таблице представлена критическая плотность тока, $J_k(N_2, O, T_l)$, проводников, полученных по описанному выше способу и способу-прототипу. Из представленных в таблице данных видно, что введение дополнительной термообработки на проводниках одножильной конструкции позволило увеличить $J_k(N_2)$ в 5 раз. Введение дополнительной термообработки на проводниках многожильной конструкции позволило увеличить $J_k(n_2)$ на 200-450 А/см². Более низкий уровень значений $J_k(N_2)$ на многожильных проводниках объясняется комплексом причин, связанных с их конструктивными особенностями.

Формула изобретения:

Способ получения композиционных проводников на основе высокотемпературной сверхпроводящей висмутовой керамики в серебряной оболочке, при которой получают композиционную заготовку, производят ее поэтапную деформацию и термомеханическую обработку, отличающийся тем, что перед деформацией или между ее стадиями композиционную заготовку дополнительно термообработывают на воздухе в интервале температур 780-815 °C в течение не менее 10 ч.

Сравнительная характеристика проводников

конструкция			*
проводника		$J_k(N_2, OTL), A/cm^2$,	
	место дополнительной термообработки в схеме получения проводника	(в скобках указаны режимы дополнительной термообработки)	
одножильный	без дополнительной термообработки	4 200	
	с дополнительной термообработкой между экструзией и прокаткой	22 050	22 000
		(780°C/10час)	(780°C/20час)
		22 000	22 100
		(815°C/10час)	(815°C/20час)
многожильный	без дополнительной термообработки	3 200	- прототип
	до экструзии	3 600	3 650
		(780°C/10час)	(780°C/20час)
		3 620	3 600
		(815°C/10час)	(815°C/20час)
	до волочения	3 400	3 350
		(780°C/10час)	(780°C/20час)
		3 420	3 420
		(815°C/10час)	(815°C/20час)

*в таблице указаны средние значения $J_k(N_2)$ для каждой серии образцов